

3. W1790-02

ELECTRICALLY CONDUCTIVE TIN OXIDE FINE POWDER AND ITS PRODUCTION*Abstract for JP 3365821*

Patent number: JP6092636
Publication date: 1994-04-05
Inventor: OKUDA HARUO others: 03
Applicant: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD
Classification:
- international: C01G19/02; C01B25/00; C08K3/22; C08K7/00;
C09D5/24; H01B1/00; H01B1/08
- european:
Application number: JP19930160089 19930604
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP6092636

PURPOSE: To obtain white electrically conductive fine powder excellent in electric conductivity by reacting a solution of a soluble tin compound with an acid or an alkali in the presence of a soluble phosphorus compound and burning the resultant phosphorus-containing tin hydroxide precipitate.
CONSTITUTION: A solution of a soluble tin compound is made to react with a solution of a soluble phosphorus compound and an aqueous solution of an acid or an alkali at 30-100 deg.C or the solution of the soluble tin compound is allowed to react with the aqueous solution of the acid or alkali to provide a hydrous tin hydroxide precipitate. The soluble phosphorus compound is then added to the resultant hydrous tin hydroxide precipitate. Thereby, a phosphorus-containing tin hydroxide precipitate is obtained, then separated by filtration and washed to regulate the pH to 2-4. The regulated precipitate is subsequently burned at 800-1300 deg.C for 1-5hr and pulverized to afford the objective electrically conductive fine powder, consisting essentially of SnO₂, containing phosphorus in an amount expressed in terms of 2.7X10⁻² to 1.4X10⁻¹ atomic ratio (P/Sn) and having ≥10m²/g specific surface area and ≤500Ωcm powder resistance value.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3365821号

(P3365821)

(45) 発行日 平成15年1月14日(2003.1.14)

(24) 登録日 平成14年11月1日(2002.11.1)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
C 0 1 G 19/02		C 0 1 G 19/02	B
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	
H 0 1 B 1/00		H 0 1 B 1/00	D
	1/08		1/08
請求項の数5(全 5 頁)			

(21) 出願番号	特願平5-160089	(73) 特許権者	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22) 出願日	平成5年6月4日(1993.6.4)	(72) 発明者	奥田 晴夫 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内
(65) 公開番号	特開平6-92636	(72) 発明者	二又 秀雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内
(43) 公開日	平成6年4月5日(1994.4.5)	(72) 発明者	高橋 英雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内
審査請求日	平成11年7月27日(1999.7.27)	(72) 発明者	實藤 憲彦 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平4-177552	審査官	井上 雅博
(32) 優先日	平成4年6月11日(1992.6.11)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 導電性酸化スズ微粉末及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化スズを主成分とし、リンをP/Sn原子比で $2.7 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-1}$ の割合で含み、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、かつ粉体抵抗値が $500 \Omega \text{ cm}$ 以下である導電性微粉末。

【請求項2】 リンをP/Sn原子比で $5.0 \times 10^{-2} \sim 9.0 \times 10^{-2}$ の割合で含む請求項1記載の導電性微粉末。

【請求項3】 可溶性スズ化合物溶液を、(1) 可溶性リン化合物溶液の存在下に酸またはアルカリと反応させるか、もしくは(2) 酸またはアルカリと反応させて生成する含水酸化スズ沈殿に可溶性リン化合物を添加処理するかして、リン含有含水酸化スズ沈殿を得、しかる後、得られた沈殿を分別し $800 \sim 1300^\circ \text{C}$ の温度で焼成し、粉碎して、酸化スズを主成分とし、リンをP/

2

Sn原子比で $2.7 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-1}$ の割合で含み、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、かつ粉体抵抗値が $500 \Omega \text{ cm}$ 以下である導電性微粉末を製造する方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の導電性微粉末を10～80重量%含むことを特徴とする塗料組成物。

【請求項5】 請求項1または2に記載の導電性微粉末を10～80重量%含むことを特徴とする水或いは有機溶媒分散体。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は、導電性の優れた白色導電性粉末及びその製造方法に関する。本願発明の白色導電性粉末は電子写真感光紙、静電記録紙などの導電性付与剤として、或いは帯電防止を目的とした塗料、イン

キ、プラスチック、ゴム、繊維などのフィラーとして、更には電子写真感光体用導電性基材として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】導電性粉末としては古くからカーボンブラックが知られているが、このものは色が黒い、ビヒクルへの分散が悪い、発癌性物質を含有するなど、使用に際し様々な制約を受ける等欠点が多いため、近年はアンチモンをドーブした酸化スズ粉末やアンチモンをドーブした酸化スズの被覆層を有する二酸化チタン粉末などが開発され使用されている。アンチモン含有酸化スズ粉末は、導電性の点で優れたものであるが、最近、アンチモンの毒性等安全性の面から、アンチモンを使用しない導電性粉末が求められており、アンチモンに替えてゲルマニウム、リン、リチウム、亜鉛などの金属を酸化スズにドーブさせる方法が提案されている。

【0003】アンチモンを使用しない酸化スズ粉末の製造方法としては、例えば①アルカリ水溶液に、塩化スズ溶液にGe、P、Li、Znを溶解した液を加えて沈澱を生成させ、この沈澱を350～700℃で焼成する方法（特公平2-32213号）、②スズ化合物の水溶液を、8～12のpH条件下に保持して液中のスズ化合物を徐々に加水分解することにより、金属酸化物及び／又は含水酸化物のコロイド粒子を含有するゾルを生成させ、このゾルからコロイド粒子を回収した後、リン化合物の水溶液を前記コロイド粒子に含浸させ、しかる後この粒子を乾燥して焼成する方法（特開昭63-11519号）などが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等もアンチモンを使用しないで導電性に優れた白色粉末を得るべく種々検討する中で、上記特公平2-32213号に着目し、特にアンチモンに替えてリンをドーブさせる方法について検討をした。その結果、リンをドーブした酸化スズ粉末には、①導電性の点で十分でない、②導電性を改善するには更に還元雰囲気での焼成が必要である、③経時安定性が十分でない等未だ解決すべき問題点が少なくないとの知見を得た。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の問題を解決するため、鋭意研究を行った結果、①酸化スズ結晶中にリンを固溶させて高い導電性を付与する場合は、アンチモンを固溶させる場合と比べてリンの固溶量に狭い臨界性があり、P/Sn原子比で $2.7 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-1}$ の範囲を逸脱すると導電性が急激に低下し所望の導電性が得られないこと、②酸化スズにリン化合物を処理した後焼成する際の温度は700℃以下では所定の導電性のものが得られず、800℃以上の温度で焼成する必要があること、③リンをドーブさせる場合は、ゲルマニウム、リチウム、亜鉛をドーブさせる場合

と異なり800℃以上の温度で焼成しても粒子の焼結が生じないこと等を見出し、本願発明を完成した。

【0006】即ち、本願発明は、酸化スズを主成分とし、リンをP/Sn原子比で $2.7 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-1}$ の割合で含み、比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ粉体抵抗 $500 \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする導電性微粉末であり、また、可溶性スズ化合物溶液を、(1)可溶性リン化合物溶液の存在下に酸またはアルカリと反応させるか、もしくは(2)酸またはアルカリと反応させて生成する含水酸化スズ沈殿に可溶性リン化合物を添加処理するかして、リン含有含水酸化スズ沈殿を得、しかる後、得られた沈殿を分別し800～1300℃の温度で焼成して粉碎することを特徴とする導電性微粉末の製造方法である。

【0007】本願発明の導電性微粉末は、酸化スズを主成分とし、リンを固溶した粉末であり、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（簡易BET法による）かつ粉体抵抗 $500 \Omega \text{ cm}$ 以下のものである。より詳細にはリンをP/Sn原子比で $2.7 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-1}$ 、望ましくは $5.0 \times 10^{-2} \sim 9.0 \times 10^{-2}$ の割合で含有し、残りが実質的に酸化スズから成る組成を有し、比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、望ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ粉体抵抗 $500 \Omega \text{ cm}$ 以下、望ましくは $200 \Omega \text{ cm}$ 以下、更に望ましくは $100 \Omega \text{ cm}$ 以下の酸化スズを主成分とする導電性微粉末である。リンの量が上記範囲より少なきに過ぎても、また多きに過ぎても所望の導電性が得られ難い。

【0008】本願発明の導電性微粉末の製造方法において、リン含有含水酸化スズ沈殿を生成させるには種々の方法があるが、例えば、(1)可溶性スズ化合物溶液を可溶性リン化合物溶液の存在下に酸または、アルカリで反応させて、そのまわりにリン化合物が吸着している酸化スズの含水物を沈殿させる方法、(2)可溶性スズ化合物溶液を酸またはアルカリと反応させて含水酸化スズ沈殿を生成させ、その後可溶性リン化合物を添加処理してリン含有含水酸化スズ沈殿を生成させる方法などが挙げられる。尚、上記(1)の方法において、可溶性スズ化合物溶液、可溶性リン化合物溶液及び酸または、アルカリとの反応は例えば、(a)可溶性スズ化合物溶液、可溶性リン化合物溶液及び酸またはアルカリ水溶液とを熱水中に並行的に添加して反応させる、(b)可溶性スズ化合物溶液と可溶性リン化合物溶液との混合溶液に酸またはアルカリを添加して中和するなどの方法を採用することができる。酸またはアルカリとの中和反応は加熱下に或いは熱水中で行うのが望ましく、30～100℃好ましくは50～90℃で行う。

【0009】本願発明方法においては、スズ化合物として、種々のものを使用し得るが、例えば塩化第二スズ、塩化第一スズ、スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウムなどが挙げられる。また、リン化合物としては、例えば三塩

化リン、オルトリン酸、リン酸水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素アンモニウム、亜リン酸、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸三ナトリウム、五塩化リンなどが挙げられ、これらのうちの一種或いは二種以上の化合物を使用することができる。可溶性スズ化合物溶液及び可溶性リン化合物溶液としては、スズ化合物及びリン化合物をそれぞれアルコール、塩酸水溶液及びアセトンのうちの一種または二種以上の溶液または混合液に溶解した溶液を使用するのがよい。中和剤として使用するアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩やアンモニアなどが挙げられる。

【0010】次に、本願発明方法においては、中和反応生成物を分別し、800～1300℃の温度で焼成する。分別は普通濾過し、必要に応じて洗浄して行う。この場合、中和反応終了後の反応液のpHを5以下、望ましくは、2～4に調整した後、反応生成物を濾過するようにするのが望ましい。中和剤としてアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩を使用する場合は、洗浄不足でアルカリ金属が該反応生成物に吸着し、残存すると導電性を低下させる原因となるのでアルカリ金属が残存しないように充分な洗浄を行う必要がある。

【0011】分別して得られる反応生成物は、その後必要に応じて乾燥した後800～1300℃、望ましくは850～1250℃、更に望ましくは900～1200℃の温度で焼成する。焼成は、酸化雰囲気、還元雰囲気、不活性ガス雰囲気等のいずれの雰囲気中でも行うことができるが、空気中で行うのが有利である。従来法では700℃以下の温度で焼成する必要があったが、本願発明では、700℃以上特に800℃以上の高温で、被焼成物の粒子の粗大化や焼結を実質的に惹起することなく空気中で焼成でき、それによって十分な導電性を容易に付与し得るというのが大きな特徴である。尚、焼成時間は装置形式、処理量などによって異なり一概に規定できないが1～5時間、好ましくは1～2時間が適当である。焼成後常法に従って粉碎処理を施し、この後必要に応じて粉碎物のpHを調整したり、不純物を除去したりすることもできる。

【0012】

【実施例】

実施例1

50℃の水5リットル中に、3N塩酸500mlに塩化第二スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)500g及び三塩化リン(PCl_3)16.1gを溶解した溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを、系のpHを7.0～7.5に維持しながら、20分間に渡って並行添加して、沈殿物を生成させた。次に塩酸を加えて、系のpHを3.0に調節した後、該沈殿物を濾過し、その後、濾液の比抵抗が10000Ωcmになるまで洗浄した。得られたケーキを

110℃で12時間乾燥した後、電気炉で1000℃にて1時間焼成し、バルベライザーにて粉碎して、比表面積34m²/gの目的とする導電性微粉末(試料A)を得た。

【0013】実施例2

実施例1において、三塩化リン(PCl_3)を13.4g用いること以外は同様に処理して、比表面積33m²/gの目的とする導電性微粉末(試料B)を得た。

【0014】実施例3

実施例1において、三塩化リン(PCl_3)を10.7g用いること以外は同様に処理して、比表面積31m²/gの目的とする導電性微粉末(試料C)を得た。

【0015】実施例4

実施例2において、中和pHを9.0～9.5に維持すること以外は同様に処理して、比表面積39m²/gの目的とする導電性微粉末(試料D)を得た。

【0016】実施例5

60℃の水5リットル中に、5N塩酸500mlに塩化第二スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)500gを溶解した溶液と水200mlにリン酸(H_3PO_4)7.4gを溶解した溶液と3N水酸化ナトリウム水溶液とを、系のpHを6.0～7.0に維持しながら30分間に渡って並行添加して、沈殿物を生成させた。次に塩酸を加えて、系のpHを3.0に調節した後、該沈殿物を濾過し、その後、濾液の比抵抗が10000Ωcmになるまで洗浄した。得られたケーキを110℃で12時間乾燥した後、電気炉で1000℃にて1時間焼成し、バルベライザーにて粉碎して、比表面積32m²/gの目的とする導電性微粉末(試料E)を得た。

【0017】実施例6

60℃の水5リットル中に、5N塩酸500mlに塩化第二スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)500gを溶解した溶液と3N水酸化ナトリウム水溶液にリン酸水素二ナトリウム(Na_2HPO_4)10.8gを溶解した溶液とを、系のpHを6.0～7.0に維持しながら、20分間に渡って並行添加して、沈殿物を生成させた。次に塩酸を加えて、系のpHを3.0に調節した後、該沈殿物を濾過し、その後、濾液の比抵抗が10000Ωcmになるまで洗浄した。得られたケーキを110℃で12時間乾燥した後、電気炉で1000℃にて1時間焼成し、バルベライザーにて粉碎して、比表面積40m²/gの目的とする導電性微粉末(試料F)を得た。

【0018】実施例7

50℃の水5リットル中に、塩化第二スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)300gを3N塩酸900mlに溶解した溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを系のpHを7.0～7.5に維持しながら、20分間に渡って並行添加して沈殿物を生成させた。次いで該沈殿物に対して、三塩化リン(PCl_3)8.05gを溶解させた塩酸水溶液を添加し系のpHを3に調節し、攪拌してリン含有含水酸

化スズ沈殿物を得た。該沈殿物を濾過し、次いで濾液の比抵抗が $10000\Omega\text{cm}$ になるまで洗浄した。得られたケーキを 110°C で12時間乾燥させた後、電気炉で 1000°C にて1時間焼成し、バルベライザーにて粉碎して、比表面積 $34.5\text{m}^2/\text{g}$ の目的とする導電性微粉末(試料G)を得た。

【0019】実施例8

90°C の水5リットル中に、3N塩酸300mlに塩化第二スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)300g及びオルトリン酸(H_3PO_4)4.41gを溶解した溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを系のpHを7.0~7.5に維持しながら、20分間に渡って並行添加して沈殿物を生成させた。次に、塩酸水溶液を添加し、系のpHを2.5に調節した後、該沈殿物を濾過し、次いで濾液の比抵抗が $10000\Omega\text{cm}$ になるまで洗浄した。得られたケーキを 110°C で12時間乾燥させた後、電気炉で 1150°C にて2時間焼成し、バルベライザーにて粉碎して、比表面積 $14.5\text{m}^2/\text{g}$ の目的とする導電性微粉末(試料H)を得た。

【0020】実施例9

実施例8において、焼成温度を 1100°C にすること以外は同様に処理して、比表面積 $21.1\text{m}^2/\text{g}$ の目的とする導電性微粉末(試料I)を得た。

【0021】比較例1

実施例1において、三塩化リン(PCl_3)を用いないこと以外は同様に処理して、比表面積 $8\text{m}^2/\text{g}$ の粉末(試料J)を得た。

【0022】比較例2

実施例1において、三塩化リン(PCl_3)を4.9g用いること以外は同様に処理して、比表面積 $32\text{m}^2/\text{g}$ の微粉末(試料K)を得た。

【0023】比較例3

実施例1において、三塩化リン(PCl_3)を31.3g用いること以外は同様に処理して、比表面積 $32\text{m}^2/\text{g}$ の微粉末(試料L)を得た。

【0024】比較例4

50°C の純水5リットル中に、塩化第二スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)500gを5N塩酸500mlに溶解した溶液と3N水酸化ナトリウム水溶液とを、系のpH

6.0~7.0に維持しながら、20分間に渡って並行添加して、沈殿物を生成させた。次に塩酸を加えて、系のpHを3.0に調節した後、該沈殿物を濾過し、その後、濾液の比抵抗が $10000\Omega\text{cm}$ になるまで洗浄した。得られたケーキを、ガス置換型電気炉を用いて、窒素ガス気流中 350°C で2時間の焼成を行い、バルベライザーにて粉碎して、比表面積 $27\text{m}^2/\text{g}$ の微粉末(試料M)を得た。

【0025】比較例5

比較例1において、焼成温度を 600°C とする以外は同様に処理して、比表面積 $32\text{m}^2/\text{g}$ の微粉末(試料N)を得た。

【0026】比較例6

実施例2において、焼成温度を 600°C とする以外は同様に処理して、比表面積 $83\text{m}^2/\text{g}$ の微粉末(試料O)を得た。

【0027】

【試験例】前記、実施例および比較例で得られた試料粉末について、その粉体抵抗、比表面積及び経時安定性を、以下の方法で測定した。

【0028】(1) 粉体抵抗の評価

試料粉末を $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形して、円柱状圧粉体(直径18mm、厚さ3mm)とし、その直流抵抗を測定して、下記の式から粉体抵抗(Ωcm)を求めた。

$$[\text{粉体抵抗}] = [\text{測定値}] \times [2.54 / \text{厚さ}]$$

(式中2.54は電極定数、厚さの単位はcm)

【0029】(2) 比表面積の測定

試料0.1~0.2gを採取し、 150°C で30分間窒素ガス中で脱気した。その後、比表面積測定装置(フローソープ2300型: マイクロメリテック社製)を用い、窒素/ヘリウム混合ガス系で、BET法により比表面積を測定した。

【0030】(3) 粉体抵抗の経時安定性の評価

試料10gを濾紙の上に拡げ、室温で一週間放置した後、粉体抵抗を測定した。これらの結果を表1に示す。(表中のMはメガを、Kはキロを示す。)

【0031】

【表1】

試料		処理条件			特性		
		処理剤	処理量	焼成温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	粉体抵抗 (Ω・cm)	粉体抵抗 (Ω・cm 一週間 後)
		リン化合物	P/Sn (原子比)				
A	実施例 1	PCl ₃	8.2×10^{-2}	1000	34	75	70
B	" 2	"	6.8×10^{-2}	"	33	25	27
C	" 3	"	5.5×10^{-2}	"	31	108	98
D	" 4	"	6.8×10^{-2}	"	39	15	15
E	" 5	H ₃ PO ₄	5.3×10^{-2}	"	32	11	13
F	" 6	Na ₂ HPO ₄	5.3×10^{-2}	"	40	21	20
G	" 7	PCl ₃	6.8×10^{-2}	"	34.5	160	156
H	" 8	H ₃ PO ₄	5.3×10^{-2}	1150	14.5	16	15
I	" 9	H ₃ PO ₄	5.3×10^{-2}	1100	21.1	12	12
J	比較例 1	————	————	1000	8	1.4M	1.4M
K	" 2	PCl ₃	2.5×10^{-2}	"	32	2.3M	2.4M
L	" 3	"	1.6×10^{-1}	"	32	12M	12M
M	" 4	————	————	350	27	85	1.0K
N	" 5	————	————	600	32	18M	18M
O	" 6	PCl ₃	6.8×10^{-2}	"	83	45K	45K

【0032】

【発明の効果】本願発明の導電性微粉末は、酸化スズ結晶中に特定量のリンが十分に固溶したものであって、安全性に優れ、しかもアンチモン使用の場合に見られる青み色調感のない、導電性に優れた白色微粉末である。本願発明の導電性微粉末の導電性は経時的に安定したものであり、電子写真感光紙、静電記録紙などの導電性付与*

* 剤として、或いは帯電防止を目的とした塗料、インキ、プラスチック、ゴム、繊維などのフィラーとして有用なものである。また、本願発明の導電性微粉末を製造するには、800～1300℃の比較的高温度で焼成するためにリン成分が酸化スズ結晶内に十分固溶し、しかも微粒子の成長、焼結が生ぜず、比表面積が10m²/g以上の超微粒子を工業的に製造することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭63-11519 (J P, A)
特開 平6-183733 (J P, A)
特開 平6-207118 (J P, A)
特公 平2-32213 (J P, B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C01G 19/00 - 19/08
C08K 3/22
C09D 5/24
H01B 1/00 - 1/12